

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 81104204.3

②② Anmeldetag: 02.06.81

⑤① Int. Cl.³: **C 09 D 5/02**

C 08 F 220/18, C 08 F 212/08
/(C08F220/18, 212/08, 220/18,
220/18, 220/04, 220/28, 222/00),
(C08F212/08, 220/18, 220/18,
220/18, 220/04, 220/28, 222/00)

③⑩ Priorität: 21.06.80 DE 3023326

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.12.81 Patentblatt 81/52

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: **Neubert, Gerhard, Dr.**
Panoramastrasse 11
D-6719 Battenberg(DE)

⑦② Erfinder: **Wistuba, Eckehardt, Dr.**
Im Obergarten 7
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

⑤④ Copolymerisate auf Basis von Styrol und (Meth)Acrylsäureestern und ihre Verwendung in benzinhaltigen Fassadenfarben oder Putzen.

⑤⑦ Diese Erfindung betrifft benzinlösliche Copolymerisate aus

(A) 10 bis 40 Gew.% Styrol,

(B) 10 bis 50 Gew.% tertiär-Butylacrylat und/oder Vinylpivalat,

(C) 20 bis 40 Gew.% Isobutylmethacrylat,

(D) 5 bis 20 Gew.% (Meth)acrylsäureestern 10 bis 20 C-Atome enthaltender Alkanole und

(E) 0 bis 5 Gew. monoolefinisch unbesättigten 3 bis 5 C-Atome enthaltenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren β -Hydroxyalkylestern und/oder Monoalkylestern der Dicarbonsäuren,

und deren Verwendung als Bindemittel in benzinhaltigen Fassadenfarben und Putzen.

Copolymerisate auf Basis von Styrol und (Meth)Acrylsäureestern und ihre Verwendung in benzinhaltigen Fassadenfarben oder Putzen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymerisate auf Basis von Styrol und (Meth)Acrylsäureestern, die eine verbesserte Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen und gleichzeitig erhöhte Blockfestigkeit aufweisen und die besonders als Bindemittel in benzinhaltigen Fassadenfarben und Putzen geeignet sind.

10 Aus der britischen Patentschrift 988 272 sind Copolymerisate, insbesondere von Vinyltoluol, mit Acrylsäureestern 8 bis 16 C-Atome enthaltender Alkanole bekannt. Diese sind als Bindemittel für Anstrichstoffe und Putze geeignet. Derartige Copolymerisate weisen, soweit sie eine ausreichende Blockfestigkeit durch einen hohen Anteil an einpolymerisiertem Vinyltoluol aufweisen, keine befriedigende Witterungsbeständigkeit auf, so daß damit hergestellte Anstriche rasch vergilben und früh und stark kreiden. Entsprechende Copolymerisate, die anstelle von Vinyltoluol Styrol einpolymerisiert enthalten, sind zwar besser witterungs- und vergilbungsbeständig, doch läßt ihre Löslichkeit in aromatenarmen Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln, wie Testbenzin, und/oder ihre Blockfestigkeit zu wünschen übrig. Soweit diese in

20 Testbenzin bis zu Temperaturen von unter 0°C löslich sind, besitzen sie als Festprodukte keine ausreichende Blockfestigkeit; sie blocken und verkleben bei Lagerung und müssen daher kostenaufwendiger in gelöster Form gelagert und transportiert werden.

30 Der Anwendungsbereich der bekannten testbenzinlöslichen Styrolcopolymerisate wird überdies durch ihre Unverträglichkeit mit den meisten anderen Lackbindemitteln eingeschränkt. So kann beispielsweise nicht mit verseifungsbeständigen Vinylchloridcopolymerisaten oder höhermolekularen Chlor-

35 Wd/BL

kautschuk-Marken kombiniert werden.

Aus der britischen Patentschrift 1 327 530 ist die Verwendung von Homo- und Copolymerisaten des Isobutylmethacrylats, ggf. mit Acrylsäureestern 6 bis 12 C-Atome enthaltender Alkanole als Testbenzin lösliche blockfeste Bindemittel für Fassadenfarben bekannt. Derartige Copolymerisate enthalten jedoch verhältnismäßig kleine Anteile langkettiger Acrylsäureester einpolymerisiert, so daß sie verhältnismäßig hohe Anteile des kostspieligen Isobutylmethacrylats einpolymerisiert enthalten müssen, um eine ausreichende Blockfestigkeit zu gewährleisten.

Ein Nachteil von weder Vinyltoluol noch Isobutylmethacrylat einpolymerisiert enthaltenden Copolymerisat-Bindemittel der genannten Art ist vor allem darin zu sehen, daß ihre Lösungen in Benzin bzw. Testbenzin bei Temperaturen unter 0°C im allgemeinen zwei Phasen bilden, soweit es sich dabei um ausreichend blockfeste Copolymerisate handelt. Eine derartige Zweiphasenbildung stört jedoch bei Verwendung der Copolymerisate als Bindemittel für Fassadenfarben und Putze, insbesondere dann, wenn diese bei Temperaturen um oder unter dem Gefrierpunkt eingesetzt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, solche Copolymerisate zur Verfügung zu stellen, die blockfeste Filme mit guter Witterungsbeständigkeit ergeben und die verbesserter Verträglichkeit mit anderen Lackbindemitteln aufweisen, sich durch hohe Beständigkeit gegen ver-seifende Chemikalien auszeichnen und die gleichzeitig bei nur relativ geringem Anteil an einpolymerisiertem Isobutylmethacrylat in Benzin-Lösung bei Temperaturen um den Gefrierpunkt bis etwa -10°C eine verminderte Neigung zur Zweiphasenbildung aufweisen.

35

Copolymerisate eines K-Wertes zwischen 15 und 60 aus (A) 10 bis 40 Gew.% Styrol, (B) 10 bis 50 Gew.% tert.-Butylacrylat und/oder Vinylpivalat, (C) 20 bis 40 Gew.% Isobutylmethacrylat, (D) 5 bis 20 Gew.% (Meth)Acrylsäureestern 10 bis 20 C-Atome enthaltender Alkanole und (E) 0 bis 5 Gew.% monoolefinisch ungesättigten 3 bis 5 C-Atome enthaltende Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren β -Hydroxyalkylester, bei denen die Komponente (D) bezogen auf die Komponente (A) in Mengen zwischen 20 und 50 Gew.% einpolymerisiert und die Summe der unter (A) bis (E) aufgeführten Gew.%e gleich 100 ist, erfüllen diese Aufgabe. Die neuen Copolymerisate sind besonders gut als Bindemittel für benzinhaltige Fassadenfarben oder Putze geeignet. Die K-Werte können nach DIN 53 726 bzw. nach H. Fikentscher, Cellulose Chem. Vol. 13, [A 32], Seite 58 bestimmt werden.

Die Copolymerisate selbst zeichnen sich sowohl durch hohe Blockfestigkeit als auch durch hervorragende Löslichkeit in aromatenarmen Testbenzin, selbst im Temperaturbereich bis -10°C aus, so daß sie auch als Festprodukte gut gelagert und transportiert werden können. Mit den erfindungsgemäßen Copolymerisaten als Bindemittel enthaltenden Fassadenfarben und Putzen können Beschichtungen erhalten werden, die besonders hart, wärmestandfest, verschmutzungsresistent und außerdem besonders witterungs- und vergilbungsbeständig sind und die sich durch hohe Resistenz gegen verseifend wirkende Chemikalien auszeichnen.

Die neuen Copolymerisate sind gut verträglich und daher kombinierbar mit vielen anderen üblichen Lackrohstoffen, z.B. mit Vinylchloridcopolymerisaten und Chlorkautschuken mit Viskositäten der 20 %igen Toluollösungen von meist 4 bis 120, insbesondere von 8 bis 55 mPas.

Die neuen Copolymerisate können in an sich bekannter Weise z.B. durch Substanz-, Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, unter Mitverwendung der hierfür üblichen Polymerisationsinitiatoren, z.B. von organischen oder anorganischen Peroxiden, bei üblichen Polymerisationstemperaturen hergestellt werden, die im allgemeinen zwischen 60 und 180, vorzugsweise zwischen 80 und 140°C liegen. Die Herstellung der Copolymerisate nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren wird vorgezogen. Die K-Werte der Copolymerisate betragen vorzugsweise 25 bis 45 (gemessen 3 %ig in Aceton). Die Copolymerisate enthalten vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Styrol, 20 bis 40 Gew.-% der Komponente (B), 25 bis 40 Gew.-% Isobutylmethacrylat, 5 bis 15 Gew.-% der Komponente (D) und 0 bis 3 Gew.-% der Komponente (E) einpolymerisiert. Als Komponente (B) wird tert.-Butylacrylat vorgezogen. Besonders geeignet als Komponente (D) sind die Acrylsäure- und Methacrylsäureester 11 bis 15 C-Atome enthaltender Alkanole, die geradkettig oder verzweigt sein können. Beispiele hierfür sind besonders die Acrylsäureester 12 bis 14 C-Atome enthaltender geradkettiger Alkanole, wie Laurylacrylat und Myristinacrylat. Von besonderem Interesse sind Copolymerisate die 7 bis 12 Gew.-% Laurylacrylat als Komponente (D) einpolymerisiert enthalten. Die Menge der Komponente (D), bezogen auf die Menge der Komponente (A) liegt vorzugsweise im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%.

Die in die Copolymerisate einpolymerisierten Monomeren (E) beeinflussen die Dispergierwirkung der Copolymerisate in Fassadenfarben und Putzen. Als stark polare Verbindungen verringern sie jedoch die Benzinlöslichkeit der Copolymerisate. Ihr Anteil ist daher im allgemeinen umso geringer, je kleiner das betreffende Monomerenmolekül ist. Ein Gehalt der Copolymerisate an Monomeren (E) ist nicht erforderlich, doch ist in vielen Fällen ein Gehalt von 0,5 bis

3 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, von Vorteil. Beispiele für derartige Monomere (E) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Hydroxyalkylester die 2 bis 3 C-Atome im Alkylrest enthalten und sich vorzugsweise von den Monocarbonsäuren ableiten, wie β -Hydroxyäthylacrylat und -methacrylat, β -Hydroxypropyl-acrylat und -methacrylat, sowie Monoester der Malein- oder Fumarsäure mit 1 bis 18 C-Atomen enthaltenden Alkanolen, wie Maleinsäuremono-n-butylester, Maleinsäuremono-isobutylester, Fumarsäure-monoäthylester, Fumarsäure-mono-2-äthylhexylester, Maleinsäure-mono-laurylester und Maleinsäure-mono-2-äthylhexylester.

Aus den erfindungsgemäßen Copolymerisaten können in der für die Herstellung physikalisch trocknender Anstrichstoffe üblicher Weise unter Mitverwendung von Lacklösungsmitteln, wie vor allem Testbenzin, Anstrichstoffe, insbesondere für die Beschichtung von mineralischen Untergründen, wie Mauerwerk, Beton, mineralischem Putz, Ziegeln und Asbestzement, als Fassadenfarben und Putze hergestellt werden. Dabei können übliche Weichmacher, Pigmente und Füllstoffe sowie weitere Lackrohstoffe und Lackhilfsstoffe, wie Antiabsetzmittel, Verdickungsmittel und Netzmittel mitverwendet werden. Unter Verwendung der Copolymerisate als Bindemittel hergestellte Anstrichstoffe, wie Fassadenfarben und Putze, können in an sich üblicher Weise verarbeitet werden, z.B. durch Rollen, Spritzen oder Streichen.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

70 Teile Styrol, 70 Teile tert.-Butylacrylat, 40 Teile Isobutylacrylat und 20 Teile Laurylacrylat werden unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Unter Rühren wird 1 Teil Cumolhydroperoxid, das in 2 Teilen Toluol gelöst ist, zugegeben,

die Temperatur auf 130°C erhöht und innerhalb 4 Stunden eine Monomermischung, bestehend aus 280 Teilen Styrol, 280 Teilen tert.-Butylacrylat, 160 Teilen Isobutylacrylat und 80 Teilen Laurylacrylat sowie, gleichzeitig beginnend, innerhalb
5 4 1/2 Stunden eine Initiatorlösung, bestehend aus 9 Teilen Cumolhydroperoxid und 18 Teilen Toluol, zugegeben. Bei 140°C wird 1 Stunde nachpolymerisiert. Im Vakuum wird das geschmolzene Polymerisat bei 140 bis 150°C entgast. Die Polymerkenndaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

10

Beispiel 2

30 Teile Styrol, 35 Teile Isobutylmethacrylat, 25 Teile tert.-Butylacrylat und 10 Teile Laurylacrylat werden wie in
15 Beispiel 1 angegeben, polymerisiert.

Die Polymerkenndaten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Das Copolymerisat ist mit Vinylchlorid-Vinylisobutylether-
20 copolymerisaten, wie sie im Handel unter der Bezeichnung
(R) Laroflex MP erhältlich sind, sowie mit Chlorkautschuk-
-Marken der Typenbezeichnungen mit den Ziffern 10 bis 40
verträglich, was sich durch Abmischen z.B. der 25 %igen
Solventnaphtha-Lösungen und anschließendes Trocknen eines
25 daraus hergestellten Films leicht erkennen läßt.

Beispiel 3

30 30 Teile Styrol, 37 Teile tert.-Butylacrylat, 25 Teile Isobutylacrylat und 8 Teile Laurylacrylat werden wie in Beispiel 1 angegeben, polymerisiert. Die Polymerkenndaten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

35

Beispiel 4

- 140 Teile iso-Butylmethacrylat, 120 Teile Styrol, 100 Teile tert.-Butylacrylat, 40 Teile Laurylacrylat und 6,4 Teile
- 5 Benzoylperoxid werden bei 20°C in eine Lösung von 4 Teilen Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 90) in 1200 Teile Wasser gegeben und anschließend 6 1/2 Stunden bei 80°C polymerisiert, wobei mit 300 Umdrehungen/min gerührt wird. Man saugt dann ab, wäscht mit Wasser und trocknet 20 Stunden bei 40°C. Die
- 10 Kennwerte des erhaltenen Suspensionspolymerisates sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Beispiel 5 (Fassadenfarbe)

- 15 Zur Herstellung einer Fassadenfarbe werden 100 Teile des Copolymerisates des Beispiels 4 in 250 Teilen Testbenzin mit einem Siedebereich von 155 bis 185°C und einem Aromatengehalt von 17 % sowie 40 Teilen Chlorparaffin mit einem Chlorgehalt von 60 % als Weichmacher gelöst. Die Lö-
- 20 sung wird durch Abreiben mit 120 Teilen Rutil und 550 Teilen Calcit (0,002 bis 0,2 mm Korndurchmesser) pigmentiert und gleichzeitig mit 5 Teilen eines Verdickungsmittels auf der Basis von hydriertem Ricinusöl, wie es beispielsweise unter der Bezeichnung "Rilanit spezial" im Handel
- 25 erhältlich ist, verdickt. Die Fassadenfarbe kann, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem Testbenzin, bei Temperaturen bis etwa -5°C verarbeitet und gelagert werden, ohne daß Entmischung eintritt.

30 Beispiel 6 (Putz)

- Ein Fassadenputz wird analog zu den Angaben in Beispiel 5 aus 100 Teilen des Copolymerisates des Beispiels 4, 50 Teilen Chlorparaffin, 200 Teilen Testbenzin, 150 Teilen Rutil,
- 35 600 Teilen Calcit (0,05 bis 0,4 mm Durchmesser), 200 Teilen

Microcalcit und 8 Teilen des gleichen Verdickungsmittels hergestellt. Der Putz kann, gegebenenfalls unter Zusatz von weiterem Testbenzin, bei Temperaturen bis -5°C gelagert und verarbeitet werden.

5

Vergleichsversuch

Durch Lösungspolymerisation von 45 Teilen Styrol und 55 Teilen 2-Ethylhexylacrylat in 80 Teilen Testbenzin vom Siedebereich 155 bis 185°C und einem Aromatengehalt um 18 % wird unter Zuhilfenahme von 0,5 Teilen tert.-Butylperbenzoat bei 130°C ein Copolymerisat mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Kennwerten hergestellt.

15

20

25

30

35

Tabelle

	Beispiel Nr.				Vergleichs- versuch
	1	2	3	4	
K-Wert (3 %ig in Aceton)	35	36	35	33	36
Auslaufzeit der 33,3 %igen Lösung in Testbenzin ^{+)DIN 4}	60 s	70 s	60 s	60 s	70 s
Becher 23°C					
Löslichkeit ⁺⁺⁾ des Copolymeri- sates in dieser Lösung bis zu einer Temperatur von °C	-6	-10	-8	-7	-3
Erweichungspunkt nach DIN 53 180 in °C	100	102	97	100	57
Blockfestigkeit	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	keine
Oberflächenklebrigkeit	kleb- frei	klebfrei	kleb- frei	klebfrei	klebt stark

^{+) Aromatengehalt 18 %, Siedebereich 155 bis 185°C}

^{++) Unterhalb der angegebenen Temperatur ist das Copolymerisat nicht ausreichend löslich.}

Patentansprüche

1. Benzinlösliche Copolymerisate eines K-Werts nach
DIN 53 726 zwischen 15 und 60 aus

5

- A) 10 bis 40 Gew.-% Styrol
B) 10 bis 50 Gew.-% tertiär-Butylacrylat und/oder
Vinylpivalat
C) 20 bis 40 Gew.-% Isobutylmethacrylat
10 D) 5 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylsäureester 10 bis
20 C-Atome enthaltender Alkanole
E) 0 bis 5 Gew.-% monoolefinisch ungesättigter
3 bis 5 C-Atome enthaltenden Mono- und/oder Di-
carbonsäuren und/oder deren β -Hydroxyalkylestern
15 und/oder Monoalkylestern der Dicarbonsäuren,

wobei Komponente (D), bezogen auf Komponente (A) in
Mengen zwischen 20 und 50 Gew.-% einpolymerisiert
und die Summe der unter A bis E genannten Gewichts-
20 prozente gleich 100 ist.

2. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 als
Bindemittel in benzinhaltigen Fassadenfarben oder
Putzen.

25

30

35